

文章编号: 1000-5862(2017)04-0405-07

GS-SSCNTs-MnNPs 复合材料的制备与 锂离子电池负极性能研究

陈丽, 邓艺民, 曾凡焱*

(江西师范大学物理与通信电子学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 在超声环境下, 采用强氧化法将多壁碳纳米管(MWCNTs)切割成长径比小于5的超短碳纳米管(SSCNTs), 通过简单的湿化学法将其与 MnO_x 纳米颗粒(Mn_xNPs)植入还原性氧化石墨烯片层中, 热处理后, 形成GS-SSCNTs-MnNPs纳米复合材料. 通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射(XRD)等制备材料的形貌结构, 采用循环伏安和恒流充放电研究其锂离子电池负极性能. 结果表明: GS-SSCNTs-MnNPs纳米复合材料在 $180\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下具有高达 $1\ 100\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 且表现出优异的功率和循环稳定性, 循环100圈之后, 仍具有高达 $837\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量($1\ 440\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$).

关键词: 石墨烯; 超短碳纳米管; MnO_2 纳米颗粒; 锂离子电池; 负极性能

中图分类号: O 211.67 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.04.13

0 引言

石墨烯(graphene, GS)是一种2维单碳原子层结构纳米材料, 因其表面积大、导电性强、化学和机械稳定性良好^[1-6], 已被广泛应用于超级电容器^[7-8]、电化学传感器^[9-10]和锂离子电池^[11-12]等领域. 还原后的石墨烯片层间易发生团聚现象, 且在大多数溶剂中的溶解性、分散性较差, 这些极大地限制了其性能发挥和严重阻碍了其应用前景. 为解决这些问题, 研究者们提出了很多方案以改善石墨烯团聚的难题, 最常见的是掺杂其它形貌结构的纳米材料, 比如纳米颗粒、纳米管、纳米线、纳米球和纳米片^[13-17]等. 近年来, 研究发现石墨烯和碳纳米管(CNTs)的复合材料(GS-CNTs)能使石墨烯的性能得到明显改善^[18-21]. 在众多领域已表现出优于其单体的物理化学性能. 然而, 冗长的多壁碳纳米管(MWCNTs)是两端封闭的1维结构碳纳米材料, 其内部空间不能被充分利用. 为进一步发掘GS-CNTs的应用前景, 已有研究报道可将MWCNTs横向切割成超短碳纳米管(SSCNTs)^[22-23]. SSCNTs与MWCNTs不同, 它是准零维结构碳材料, 其长径比一般小于5, 且两端具有开口的结构. 该结构碳纳米材料不

仅继承了MWCNTs高的接触比表面积、快速的轴向电子传输和优异的化学稳定性等特性, 同时还具有自身特有的物理化学性能, 如丰富的表面活性碳原子、高的内比表面积以及能为电子/离子的运输提供更多的传输路径等.

锰被认为是最具发展前景的过渡金属之一, 锰的氧化物引起了极大关注, 已广泛应用于锂离子电池, 二氧化锰的理论比容量高达 $1\ 230\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 且具成本低、资源丰富、对环境友好等优势^[24-27]. 先前报道 MnO_2 具有脆性, 体积膨胀大, 容量衰减明显^[28-29]. 一种改善方法是将 MnO_2 制备成1维结构纳米材料, 如纳米棒、纳米线、纳米颗粒等, 高比表面积的纳米结构可以促进电解质的渗透, 缩短 Li^+ 的扩散路径和缓冲体积膨胀^[30-31]. Liu Hongdong等^[32]采用原位水热法制备出3维石墨烯负载 MnO_2 纳米棒的纳米复合材料, 在电流密度为 $100\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环60圈后, 可逆容量为 $595\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率高达99%. Zhu Qi等^[33]以石墨烯为模板, 将 MnO_2 纳米线原位插入 Co_3O_4 纳米网络中, 形成 $\text{MnO}_2-\text{Co}_3\text{O}_4$ -RGO纳米复合材料, 以电流密度为 $500\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环400圈后, 可逆容量可保持 $577.4\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Wang Shanshan等^[34]采用一步水热法合成 $\text{MoO}_3-\text{MnO}_2$ 纳米颗粒, 首次放电比容量高达

收稿日期: 2017-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(51562010, 61561026)和江西省教育厅科学技术研究(GJJ160303)资助项目.

通信作者: 曾凡焱(1984-), 男, 江西赣州人, 博士, 主要从事材料物理的研究. E-mail: zfy1012@126.com

$2\ 034.2\ \text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 在 $0.5\ \text{C}$ 循环 50 圈后,容量可保持 $1\ 446.5\ \text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. 这些研究报道说明了 MnO_2 是一种优异的锂离子电池电极材料,如将 MnO_2 纳米颗粒注入 GS-SSCNTs 体系中,将利用 GS 和 SSCNTs 独特的物理化学性质的同时,充分发挥 MnO_2 纳米颗粒在锂离子电池中的高比容量优势,使 GS-SSCNTs-MnNPs 纳米复合材料具有良好的倍率性能和循环稳定性。

本文将在超声环境下,采用强氧化法将冗长的 MWCNTs 切割成长径比小于 5 的 SSCNTs,通过湿化学法将 SSCNTs 和 MnO_2 纳米颗粒植入到还原性氧化石墨(RGO)片层中,经热处理制备出 GS-SSCNTs-MnNPs 纳米复合材料.该复合材料以 MnNPs 为锂离子电池负极的活性材料,以 GS-SSCNTs 为支撑和导电载体,因石墨烯超高的比表面积和优异的化学机械稳定性,SSCNTs 开口的两端和纳米级的轴向长度,SSCNTs 和 MnNPs 以颗粒的形式可轻易地嵌入在石墨烯片层之间,构成纳米复合材料.该复合材料在锂离子电池应用中显著改善了 MnO_2 倍率性能和循环稳定性.在电流密度为 $180\ \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,具有高达 $1\ 100\ \text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量.循环 100 圈后,在 $1\ 440\ \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,仍具有可逆容量为 $837\ \text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 103%.

1 实验

1.1 GO 的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨(GO),具体步骤如下.预氧化:取 $1.0\ \text{g}\ \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $2.0\ \text{g}\ \text{P}_2\text{O}_5$ 置于 $100\ \text{mL}$ 的圆底烧瓶中,然后加入 $6\ \text{mL}$ 浓 H_2SO_4 和 $2.0\ \text{g}$ 鳞片状石墨(300 目,阿法埃莎化学有限公司)形成呈蓝色的悬浮液,磁力搅拌并加热到 $80\ ^\circ\text{C}$ 6 h 后,自然冷却至室温,用蒸馏水稀释、过滤,反复清洗至滤液显中性, $80\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥 10 h 后,此时的粉末为预氧化石墨;二次氧化:称取 $6.0\ \text{g}\ \text{KMnO}_4$ 于 $250\ \text{mL}$ 的圆底烧瓶,加入 $46\ \text{mL}$ 浓 H_2SO_4 ,将其置入冰浴中,持续搅拌并使其温度不超过 $4\ ^\circ\text{C}$,15 min 后缓慢加入 $2\ \text{g}$ 预 GO,剧烈搅拌使其温度不超过 $20\ ^\circ\text{C}$.将混合物温度升至 $40\ ^\circ\text{C}$,剧烈搅拌 2 h 后,自然冷却至室温,加入 $920\ \text{mL}$ 蒸馏水稀释,倒入 $1\ \text{L}$ 的烧杯中,搅拌 15 min 后,加入 $5\ \text{mL}$ 质量浓度为 30% 的 H_2O_2 溶液,继续搅拌 4 h.最后,注入 $50\ \text{mL}\ \text{HCl}$ 溶液,搅拌 12 h 后,用蒸馏水反复清洗,直到溶液显中性,经离心、真空干燥后,即得氧化石墨.

1.2 SSCNTs 的制备

SSCNTs 按先前文献所报道的方法合成.具体步骤如下:称取 $1.0\ \text{g}$ MWCNTs(外径 $40\sim 60\ \text{nm}$,深圳纳米港)于 $500\ \text{mL}$ 的圆底烧瓶中,加入 $120\ \text{mL}$ 浓 H_2SO_4 和 $40\ \text{mL}$ 的浓 HNO_3 ,将两者混合,并将混合液置于烧瓶中,然后缓慢加入 $3.0\ \text{g}\ \text{KMnO}_4$,超声 24 h,随后用 $200\ \text{mL}$ 的蒸馏水稀释,用 $10\ \text{mL}$ 质量浓度为 30% 的 H_2O_2 溶液除去过量的 KMnO_4 .将混合物离心并用蒸馏水多次清洗, $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥干燥 12 h,得到酸化的 SSCNTs.

1.3 GS-SSCNTs-MnNPs 的制备

称取 $0.1\ \text{g}$ 氧化石墨于 $100\ \text{mL}$ 离心管中,加入 $50\ \text{mL}$ 蒸馏水,超声 2 h,形成均匀的悬浮液,然后加入 $0.1\ \text{g}$ SSCNTs,继续超声 2 h,使 2 种碳材料充分混合.称取 $0.507\ \text{g}\ \text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入到圆底烧瓶里,磁力搅拌 4 h 后,再称取 $0.262\ \text{g}\ \text{KMnO}_4$,继续搅拌 4 h.取 $250\ \mu\text{L}$ 80% 的水合肼,缓慢滴加至烧瓶中, $60\ ^\circ\text{C}$ 油浴搅拌 4 h,室温冷却.经蒸馏水稀释、离心清洗 3 次,将离心后的产物置于真空干燥箱中, $80\ ^\circ\text{C}$ 干燥 12 h.将干燥后的固体置于石英舟中,氮气气氛下 $600\ ^\circ\text{C}$ 热处理 2 h,自然冷却至室温,即可得到石墨烯/超短碳纳米管/锰纳米颗粒的纳米复合材料,命名为 GS-SSCNTs-MnNPs.采用相同方法,不加 SSCNTs 制备出对比 GS-MnNPs 复合材料.

1.4 GS-SSCNTs-MnNPs 形貌表征及其电化学测试

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM:蔡司 Merlin Compact)和透射电子显微镜(TEM,JEOL JEM-2100F)观察所制备材料的微观形貌情况.通过 X-射线衍射分析仪(Bruker D8-Advanced using $\text{Cu}\ K\alpha$ radiation)分析样品的结构,由比表面积分析仪(Beckman Coulter SA-3100)在 $77\ \text{K}$ 获得样品 N_2 吸附/脱附等温线.

将质量分数为 80% 的活性材料 GS-SSCNTs-MnNPs 或 GS-MnNPs、质量分数为 10% 的导电乙炔黑(Super-P)和质量分数为 10% 聚偏二氟乙烯(PVDF)粘合剂溶解于 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液中,搅拌 12 h 后,超声处理 10 min,形成均匀的匀浆,随后将其均匀涂覆在 Cu 箔上, $85\ ^\circ\text{C}$ 干燥 8 h.切成直径为 $12\ \text{mm}$ 的圆片,压片机压实,电池组装前先真空干燥 10 h.

在氧和水分体积分数都低于 10^{-7} 氩气手套箱中,组装成 2030 型纽扣电池,对其进行电化学性能测试.在电化学工作站上(CHI660C)测循环伏安曲线,扫描速率为 $5\ \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压范围为 $0\sim 3\ \text{V}$ (vs

SCE) ,利用蓝电测试仪(CT2001A) 测试电流充放电曲线,电流密度范围为 $72 \sim 3\,600\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,电压范围为 $0.005 \sim 3.000\text{ V}(\text{vs Li}^+/\text{Li})$.

2 结果与讨论

2.1 GS-SSCNTs-MnNPs 微观形貌和结构的表征

为充分利用超短碳纳米管的结构优势,如高的接触比表面积、开口的两端和丰富的边缘碳原子等.图1为纳米复合材料 GS-SSCNTs-MnNPs 的形成机理设计图.从图1可以看出,采用 Hummers 法制备氧化石墨,经超声分散后形成均一的氧化石墨烯悬

浮液.同时在超声条件下,通过强氧化法将酸化的 MWCNTs 切割成长径比小于5的酸化 SSCNTs,经超声分散后形成悬浮液.因都具有丰富的含氧官能团,上述2种悬浮液可轻易的混合,混合之后, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 KMnO_4 原位生长出 MnO_x 纳米颗粒,该颗粒将均匀地分散在氧化石墨烯和酸化 SSCNTs 表面.经水合肼还原后,大量的含氧官能团被去除,石墨烯和 SSCNTs、MnNPs 复合堆积成纳米复合材料.最后 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理, MnO_x 纳米颗粒转化为 MnO_2 纳米颗粒,此时即可形成了 GS-SSCNTs-MnNPs 纳米复合材料.采用相似的合成路径,不加 SSCNTs 可制备出 GS-MnNPs 对比复合材料.

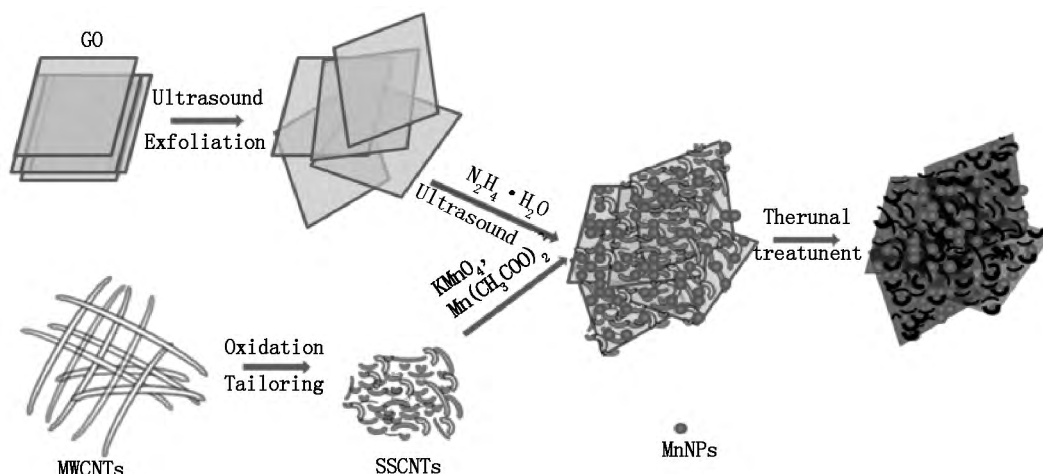


图1 GS-SSCNTs-MnNPs 的形成机理图

图2为扫描电子显微镜(SEM) 观察的 GS、GS-MnNPs 和 GS-SSCNTs-MnNPs 表观形貌图.图2(a) 为石墨烯的 SEM 图,从图2可以看出石墨烯呈2 维平面透明状结构,但具有丰富的皱褶,这些褶皱支撑着石墨烯稳定存在,表明经水合肼还原和高温热处理可以制备出高质量的石墨烯.石墨烯表面负载 MnNPs 的 SEM 图呈现在图2(b) 中,从图2可以看出高密度的纳米颗粒均匀地负载在石墨烯表面,颗粒平均粒径约为 30 nm ,说明氧化石墨烯丰富的含氧功能团有利于成为纳米颗粒附着的结合位点,使颗粒固定、分散、成型和生长.图2(c) 和图2(d) 为 GS-SSCNTs-MnNPs 复合材料在不同倍率下的 SEM 图谱,从中可以看出,长度小于 300 nm (长径比小于5) 的超短碳纳米管穿插在石墨烯片层之间,与 MnNPs 组成复合结构. MnNPs 的粒径约为 20 nm ,小于 GS-MnNPs 复合材料中的 MnNPs 颗粒尺寸,可能的原因是 SSCNTs 的引入显著减少了石墨烯的团聚,增加了颗粒附着的接触比表面积,颗粒在石墨烯和超短碳纳米管表面得到了充分地分散.

图3为 GS-SSCNTs-MnNPs 复合材料的 TEM 图和 XRD 图谱.由图3(a) 中可以看出,复合材料中 MnNPs 颗粒的尺寸约为 20 nm ,较均匀地分散在石墨烯和 SSCNTs 表面.此外,还可以看出,SSCNTs 的长度小于 300 nm ,且具有明显的中空管状结构,说明 SSCNTs 具有丰富的游离的边缘活性碳原子和开放的同轴结构,当应用于锂离子电池负极材料时,将极大地改进活性材料的电导率、储锂位点和倍率性能.图3(b) 为 GS、GS-MnNPs 和 GS-SSCNTs-MnNPs 的 XRD 图谱.从图中可以看出,石墨烯经还原和高温热处理后在 $2\theta = 26.4^\circ$ 处表现出明显的(002) 碳材料的特征峰,表明制备出的石墨烯具有较强的石墨化度.当石墨烯表面负载 MnNPs 纳米颗粒后,相比 MnNPs 的特征峰,石墨烯的(002) 明显更弱, MnNPs 在 $2\theta = 34.9^\circ$ 、 40.5° 、 58.7° 、 70.1° 和 73.8° 处分别出现(002) 、(111) 、(220) 、(311) 和(222) 特征衍射峰,经索引为立方晶体 MnO_2 . GS-MnNPs 复合材料引入 SSCNTs 后,其特征衍射峰未发生明显改变.

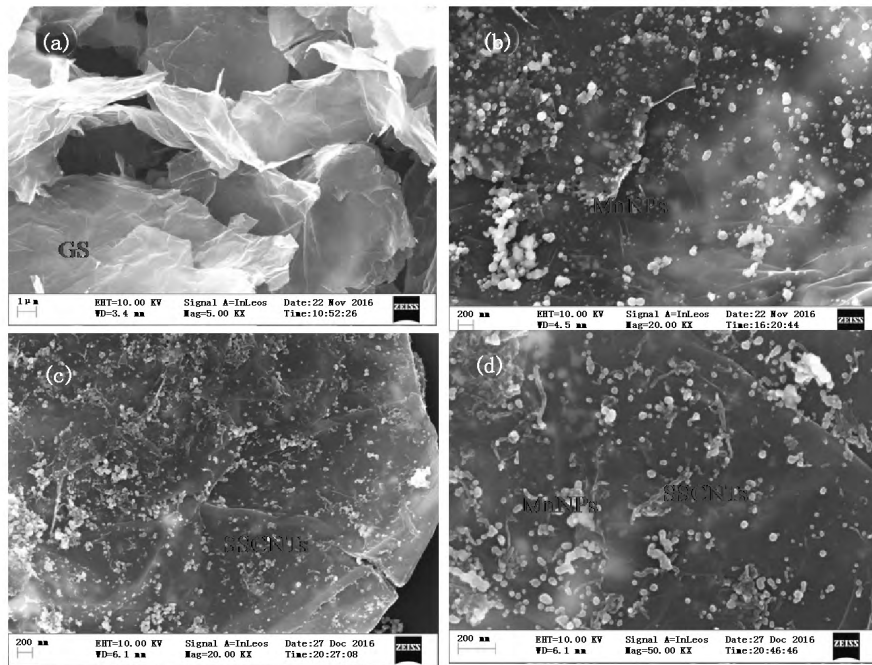


图2 GS (a) GS-MnNPs(b) 和 GS-SSCNTs-MnNPs(c,d) 的 SEM 图

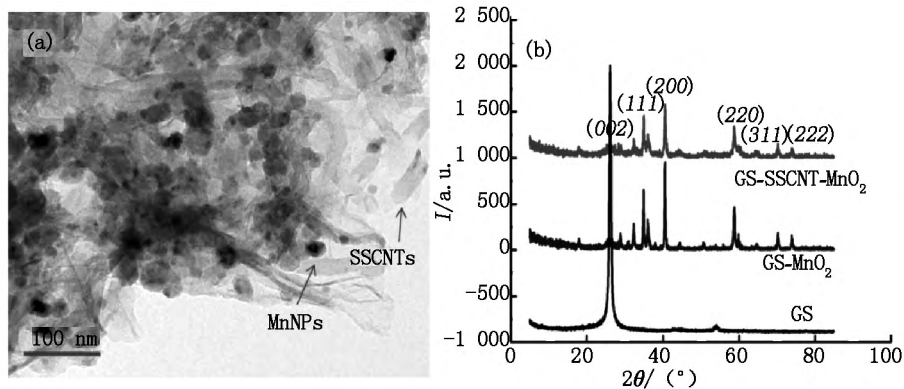
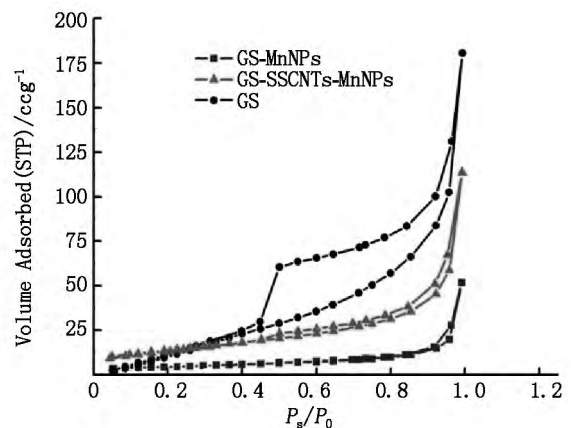


图3 (a) GS-SSCNTs-MnNPs 的 TEM 图和(b) GS、GS-MnNPs、GS-SSCNTs-MnNPs 的 XRD 图

所制备材料的 N_2 吸脱附等温曲线如图 4 所示, 从中可以看出, 在相对压力为 0.45 ~ 0.70 时 3 种材料均呈现出明显的滞后环。按照 IUPAC 分类, 这些等温线均属 IV 型, 说明所制备材料具有多孔结构。石墨烯的滞后回线明显大于 GS-MnNPs、GS-SSCNTs-MnNPs, 说明石墨烯具有更大的孔体积, 可能的原因是石墨烯含丰富的褶皱, 致使石墨烯呈蓬松状, 从图 2(a) 石墨烯的 SEM 图谱也证明了这一点。此外, 石墨烯的比表面积为 $183.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 显著大于 GS-MnNPs 的 $53.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 GS-SSCNTs-MnNPs 的 $117.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 其主要原因可能是复合材料在还原过程中形成了较致密的膜层结构, SSCNTs 的引入适当增加了膜层结构的层间空间。

2.2 GS-SSCNTs-MnNPs 锂离子电池负极性能

图 5(a) 出示了 GS-SSCNTs-MnNPs 前 3 次的循

图4 GS、GS-MnNPs 和 GS-SSCNTs-MnNPs 的 N_2 吸脱附曲线

环伏安曲线, 其测试的电压范围为 0.005 ~ 3.000 V (vs Li^+ / Li), 扫描速率为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在首次循

环过程中,在电压为 0.2 ~ 1.5 V 无明显的还原峰,但在 0 ~ 0.2 V 的还原峰可归因于电解液分解形成了 SEI 膜和石墨烯储锂,在之后循环中该还原峰消失,说明发生了不可逆过程。随后,在 1.25 V 处出现了一个明显氧化峰,为 MnO_2 脱锂过程。在随后 2 次循环过程中,0.3 V 处的还原峰为 MnO_2 插锂过程,且表现出较好的重合性,说明电极的循环已处于稳定状态。图 5(b) 为 GS-SSCNTs-MnNPs 的前 3 次充

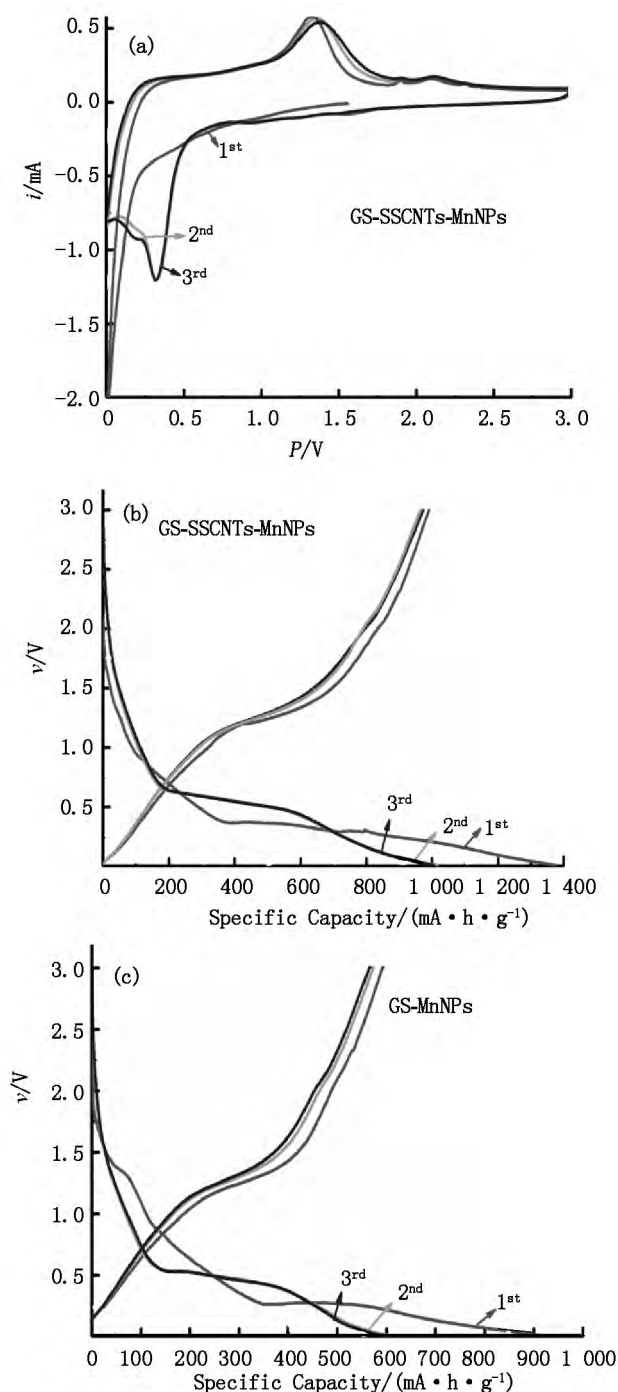


图5 (a) GS-SSCNTs-MnNPs 的前 3 次循环伏安曲线和 (b) 充放电曲线, 以及 (c) GS-MnNPs 的前 3 次充放电曲线

放电曲线,其测试的电压范围为 0.005 ~ 3.000 V (vs. Li^+ / Li), 电流密度为 $72 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图 5 可以看出,在第 1 次充放电过程中,GS-SSCNTs-MnNPs 无明显的充放电平台,其放电容量为 $1385 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 充电容量为 $1021 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率为 73.7%, 其损失的容量主要是因为 SEI 膜的形成。在随后 2 次循环过程中,库伦效率迅速增大到 94.8% 以上,在 0.5 V 和 1.2 V 处分别出现了放电平台和充电平台,可能的原因是 MnO_2 插锂和脱锂过程,该曲线与循环伏安结果一致。作为对比,图 5(c) 为 GS-MnNPs 复合材料的前 3 次充放电曲线,从图 5(c) 可以看出,GS-MnNPs 第 1 次放电比容量为 $912 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 充电比容量为 $605 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 效率为 66.3%, 其可逆容量明显小于 GS-SSCNTs-MnNPs, 说明 SSCNTs 的引入增加了锂离子的储存位点。

图 6 为 GS-SSCNTs-MnNPs 和 GS-MnNPs 纳米复合材料的倍率性能曲线。测试电流密度为 $72 \sim 3600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图 6 可以看出,当电流密度为 $72 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, GS-SSCNTs-MnNPs 纳米复合材料的可逆容量高达 $1100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着电流密度的增加,其可逆容量呈梯度的减小。当电流密度增加至 $3600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,GS-SSCNTs-MnNPs 仍具有 $613 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量。随后,电流密度恢复到 $180 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其容量仍可恢复到 $1100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,说明该复合材料具有较好的功率性能和循环稳定性。在同样条件下,GS-MnNPs 纳米复合材料在电流密度为 $72 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量仅为 $604 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显低于 GS-SSCNTs-MnNPs。随着电流密度的增加,其可逆容量的减小梯度明显大于 GS-SSCNTs-MnNPs。当电流密度增加至 $3600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,GS-MnNPs 的可逆容量不到 $100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这些结果充分说明 SSCNTs 开口的两端和开放的片层结构显著提高了复合材料的电导率和储锂容量及倍率性能。

电极材料的循环稳定性是衡量锂离子电池负极性能一个重要指标。图 7 为 GS-SSCNTs-MnNPs 纳米复合材料在电流密度为 $1440 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环稳定性和库伦效率。从图 7 可以看出,GS-SSCNTs-MnNPs 起始可逆比容量为 $652 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着循环次数的增加,其容量缓慢上升,循环 20 次之后,其可逆容量稳定在 $805 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,缓慢上升可能的原因是 MnNPs 颗粒的储锂性能处于缓慢激活和稳定晶型的状态。此外,在整个循环过程中,GS-SSCNTs-MnNPs 纳米复合材料的库伦效率稳定在 98.7% 以上。这结果充分说明所制备材料具有良好的循环稳定性。

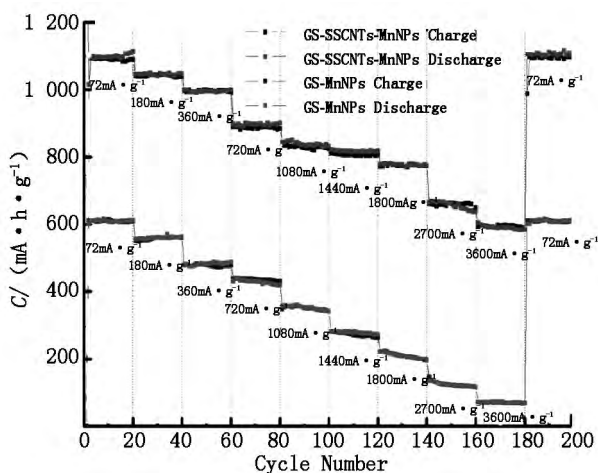


图6 GS-SSCNTs-MnNPs 和 GS-MnNPs 纳米复合材料的倍率性能

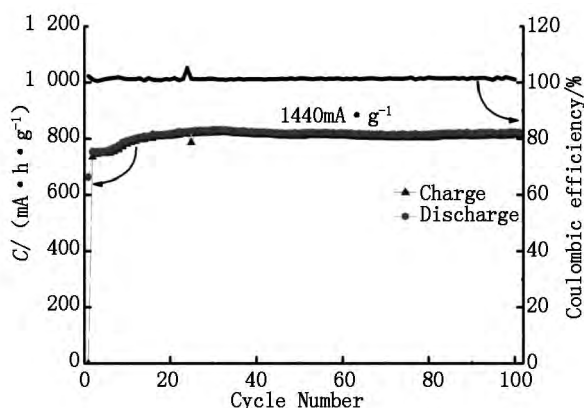


图7 GS-SSCNTs-MnNPs 循环稳定性性能, 电流密度为 $1440 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

3 结论

采用简单的湿化学法,将切割制备的 SSCNTs、MnNPs 穿插在石墨烯片层之间,形成了 GS-SSCNTs-MnNPs 纳米复合材料。SSCNTs 为长径比小于 5 的 MWCNTs,具有开口的两端、开放的片层结构以及丰富的边缘活性碳原子,SSCNTs 的引入显著改善了 GS-MnNPs 纳米复合材料的锂离子电池负极性能。电流密度为 $72 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,GS-SSCNTs-MnNPs 的可逆容量高达 $1100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,电流密度的增加至 $3600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,仍具有 $613 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量。此外还表现出良好的循环稳定性(循环 100 圈之后,电流密度为 $1440 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下具有 $837 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量)。这些结果充分说明 SSCNTs 开口的两端和开放的片层结构能显著提高复合材料的储锂容量、倍率性能及循环稳定性。

4 参考文献

- [1] Chae H K, Siberio-Pérez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. *Nature* 2004, 427(6974): 523-527.
- [2] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon* 2007, 45(7): 1558-1565.
- [3] Enoki T, Kobayashi Y, Fukui K I. Electronic structures of graphene edges and nanographene [J]. *International Reviews in Physical Chemistry* 2007, 26(4): 609-645.
- [4] Lu Jianping. Elastic properties of single and multilayered nanotubes [J]. *Journal of the Physics and Chemistry of Solids* 1997, 58(11): 1649-1652.
- [5] Hernandez E, Goze C, Bernier P, et al. Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes [J]. *Physical Review Letters* 1998, 80(20): 4502.
- [6] Yao Kun, Manjare M, Barrett C A, et al. Nanostructured scrolls from graphene oxide for microjet engines [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2012, 3(16): 2204-2208.
- [7] Zeng Wei, Zhang Guanhua, Hou Sucheng, et al. Facile synthesis of graphene@NiO/MoO₃ composite nanosheet arrays for high-performance Supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta* 2015, 151: 510-516.
- [8] Deng Lingjuan, Gu Yuanzi, Gao Yihong, et al. Carbon nanotubes/holey graphene hybrid film as binder-free electrode for flexible supercapacitors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2017, 494: 355-362.
- [9] Afkhami A, Bahraei A, Madrakian T. Application of nickel zinc ferrite/graphene nanocomposite as a modifier for fabrication of a sensitive electrochemical sensor for determination of omeprazole in real samples [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2017, 495: 1-8.
- [10] Sheng Zhenhuan, Zheng Xiaoqing, Xu Jianyun, et al. Electrochemical sensor based on nitrogen doped graphene: simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2012, 34(1): 125-131.
- [11] Xu Xin, Wang Gang, Wang Hui. Synthesis of hybrid carbon nanofiber-graphene nanosheet materials with different morphologies and comparison of their performance as anodes for lithium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal* 2015, 266: 222-232.
- [12] Guo Qi, Chen Shanshan, Qin Xue. Preparation of graphene/SnO₂ composite as high capacity anode material for lithium ion batteries [J]. *Materials Letters* 2014, 119: 4-7.

- [13] Jung D W ,Jeong J H ,Han S W ,et al. Electrochemical performance of potassium-doped wüstite nanoparticles supported on graphene as an anode material for lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources 2016 ,315: 16-22.
- [14] Su Dezhi ,Zhao Yongjie ,Yan Dong ,et al. Enhanced composites of V_2O_5 nanowires decorating on graphene layers as ideal cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds 2017 ,695: 2974-2980.
- [15] Mahmood N ,Zhang Chengcheng ,Liu Fei ,et al. Hybrid of $Co_3Sn_2@Co$ nanoparticles and nitrogen-doped graphene as a lithium ion battery anode [J]. ACS nano ,2013 ,7 (11) : 10307-10318.
- [16] Tan Hua ,Huang Kai ,Bao Yunxia ,et al. Rationally designed layer-by-layer structure of Fe_3O_4 Nanospheres @ MWCNTs/Graphene as electrode for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance [J]. Journal of Alloys and Compounds 2017 ,699: 812-817.
- [17] Wang Jiayu ,Zhao Xianmin ,Fu Yongsheng ,et al. A molybdenum disulfide/reduced oxide-graphene nanosheet structure for lithium ion batteries [J]. Applied Surface Science 2017 ,399: 237-244.
- [18] Deng Jiahua ,Zheng Ruiting ,Zhao Yong ,et al. Vapor-solid growth of few-layer graphene using radio frequency sputtering deposition and its application on field emission [J]. ACS Nano 2012 ,6(5) : 3727-3733.
- [19] Yen Mingyu ,Hsiao M C ,Liao Shuhang ,et al. Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells [J]. Carbon 2011 ,49(11) : 3597-3606.
- [20] Devadas B ,Mani V ,Chen S M. A glucose/ O_2 biofuel cell based on graphene and multiwalled carbon nanotube composite modified electrode [J]. Int J Electrochem Sci , 2012 ,7(9) : 8064-8075.
- [21] Gao Wei ,Tjiu W W ,Wei Junchao ,et al. Highly sensitive nonenzymatic glucose and H_2O_2 sensor based on $Ni(OH)_2$ /electroreduced graphene oxide multiwalled carbon nanotube film modified glass carbon electrode [J]. Talanta 2014 ,120: 484-490.
- [22] Zeng Fanyan ,Kuang Yafei ,Zhang Ningshuang ,et al. Multilayer super-short carbon nanotube/reduced graphene oxide architecture for enhanced supercapacitor properties [J]. Journal of Power Sources 2014 ,247: 396-401.
- [23] Liu Jie ,Rinzler A G ,Dai Hongjie ,et al. Fullerene pipes [J]. Science ,1998 ,280(5367) : 1253-1256.
- [24] Wang Qiufan ,Xu Jing ,Wang Xianfu ,et al. Core-shell $CuCo_2O_4@MnO_2$ nanowires on carbon fabrics as high-performance materials for flexible ,all-solid-state ,electrochemical capacitors [J]. Chem Electro Chem ,2014 ,1(3) : 559-564.
- [25] Li Lihong ,Nan Caiyun ,Lu Jun ,et al. α - MnO_2 nanotubes: high surface area and enhanced lithium battery properties [J]. Chemical Communications ,2012 ,48 (55) : 6945-6947.
- [26] Tu Feiyue ,Wu Tonghua ,Liu Suqin ,et al. Facile fabrication of MnO_2 nanorod/graphene hybrid as cathode materials for lithium batteries [J]. Electrochimica Acta ,2013 ,106: 406-410.
- [27] Tan Haibo ,Wang Shengping ,Lei Xinrong. New insights for the cyclic performance of Li/ MnO_2 batteries using a simple electrochemical process [J]. Journal of The Electrochemical Society 2015 ,162(3) : A448-A452.
- [28] Jiang Yu ,Jiang Zhongjie ,Chen Bohong ,et al. Morphology and crystal phase evolution induced performance enhancement of MnO_2 grown on reduced graphene oxide for lithium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A ,2016 ,4(7) : 2643-2650.
- [29] Zhang Xiaolong ,Wang Ting ,Jiang Chunlei ,et al. Manganese dioxide/carbon nanotubes composite with optimized microstructure via room temperature solution approach for high performance lithium-ion battery anodes [J]. Electrochimica Acta 2016 ,187: 465-472.
- [30] Jiang Yu ,Jiang Zhongjie ,Chen Bohong ,et al. Morphology and crystal phase evolution induced performance enhancement of MnO_2 grown on reduced graphene oxide for lithium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A ,2016 ,4(7) : 2643-2650.
- [31] Deng Shuo ,Wang Lu ,Hou Tingjun ,et al. Two-dimensional MnO_2 as a better cathode material for lithium ion batteries [J]. The Journal of Physical Chemistry C ,2015 ,119 (52) : 28783-28788.
- [32] Liu Hongdong ,Hu Zhongli ,Su Yongyao ,et al. MnO_2 nanorods/3D-rGO composite as high performance anode materials for Li-ion batteries [J]. Applied Surface Science 2017 ,392: 777-784.
- [33] Zhu Qi ,Li Yunhui ,Gao Ying ,et al. Reduced Graphene-wrapped MnO_2 nanowires self-inserted with Co_3O_4 nanocages: remarkable enhanced performances for lithium-ion anode applications [J]. Chemistry-A European Journal 2016 ,22(20) : 6876-6880.
- [34] Wang Shanshan ,Li Qinghai ,Pu Wenhua ,et al. MoO_3 - MnO_2 intergrown nanoparticle composite prepared by one-step hydrothermal synthesis as anode for lithium ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds 2016 ,663: 148-155.

Theoretical Study on the Geometry and Electronic Structure of CrW_2O_9 Clusters Supported on the $\text{MgO}(001)$ Surface

ZHANG Hui¹ ZHU JIA^{1*} FAN Yuehua¹ ZHANG Yongfan²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering Jiangxi Normal University Nanchang Jiangxi 330022 China;

2. College of Chemistry Fuzhou University Fuzhou Fujian 350116 China)

Abstract: The configuration stability and electronic structure of CrW_2O_9 clusters deposited on the $\text{MgO}(001)$ surface have been investigated using first-principles molecular dynamic simulations combined with quantum mechanical calculations. The results show that the CrW_2O_9 clusters interact with the $\text{MgO}(001)$ surface by Cr, W, O atoms and the CrW_2O_9 clusters assume three different structures including six-number ring, cap-shaped and dual-ring structures when deposited on $\text{MgO}(001)$ surface. The most stable configuration is that CrW_2O_9 cluster adsorption on the perfect $\text{MgO}(001)$ surface with a six-number ring. After deposition, obvious electrons are transferred from $\text{MgO}(001)$ surface to the CrW_2O_9 cluster. Compared with $\text{W}_3\text{O}_9/\text{MgO}(001)$ system, the states of CrW_2O_9 cluster appear in the gap of $\text{MgO}(001)$ surface, mainly derived from Cr 3d state, which will have significant impacts on the catalytic properties.

Key words: CrW_2O_9 clusters; $\text{MgO}(001)$ surface; density functional theory; geometry and electronic structure

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第411页)

The Preparation of Graphene/Super Short Carbon Nanotubes/ MnO_2 Nanocomposites as and Anode Performance of Lithium-Ion Batteries

CHEN Li, DENG Yimin, ZENG Fanyan*

(School of Physics Communication and Electronics Jiangxi Normal University Nanchang Jiangxi 330022 China)

Abstract: Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) are cut into super short carbon nanotubes (SSCNTs) with aspect ratio of less than 5 by using strong oxidation method under ultrasonic environment. RGO-SSCNT- MnO_2 nanocomposites are designed by a simple wet chemical method and heat treatment, which makes SSCNTs and MnO_x nanoparticles (Mn_xNPs) into RGO layers. The morphology of nanocomposites is investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The performance of anode is studied by cyclic voltammetry and constant current charge/discharge for lithium-ion batteries. The results show that the composites have a reversible capacity of $1100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ in the current density of $180 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, and exhibit excellent power and cycling stabilities. After 100 cycles in current density of $1440 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, the composites still have a reversible capacity of $837 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: graphene; super short carbon nanotubes; MnO_2 nanoparticles; lithium-ion batteries; anode performance

(责任编辑: 冉小晓)